

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PCT

世界知的所有権  
国際事務  
特許協力条約に基づいて公



WO 9606128A1

|   |    |                                    |
|---|----|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6<br>C08J 5/18, G11B 5/704, H01L 31/0376 | A1 | (11) 国際公開番号<br>WO96/06128          |
|   |    | (43) 国際公開日<br>1996年2月29日(29.02.96) |

(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01642  
(22) 国際出願日 1995年8月18日(18.08.95)

(30) 優先権データ  
特願平6/195484 1994年8月19日(19.08.94) JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)  
旭化成工業株式会社  
(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]  
〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)  
山田孝志(YAMADA, Takashi)[JP/JP]  
〒882 宮崎県延岡市大武町2277  
フレグランス袖ノ木田201 Miyazaki, (JP)  
中谷雅行(NAKATANI, Masayuki)[JP/JP]  
〒882 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート331 Miyazaki, (JP)

(74) 代理人  
弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.)  
〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号  
虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国  
JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

Y 1, 2, 4-8.

EP 778 308

U.S. 5,853,907

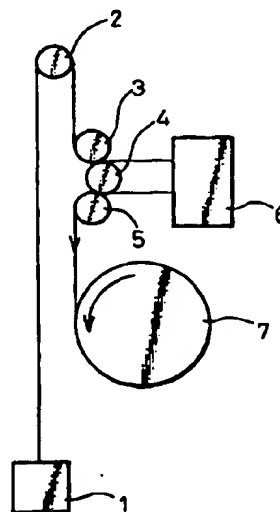
103

(54) Title: AROMATIC POLYAMIDE FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND SOLAR CELL PRODUCED BY USING THE SAME

(54) 発明の名称 芳香族ポリアミドフィルム、その製法、それを用いた磁気記録媒体および太陽電池

(57) Abstract

An aromatic polyamide film containing 0.001-10 wt.% of fine inorganic or organic particles and having, on at least one surface thereof,  $10^2$ - $10^7$  (per  $\text{mm}^2$ ) projections with a height of 0.01-0.05  $\mu\text{m}$ , 0-5 (per  $\text{cm}^2$ ) projections with a height of 0.27 to less than 0.54  $\mu\text{m}$ , 0-2 (per 10  $\text{cm}^2$ ) projections with a height of 0.54 to less than 0.81  $\mu\text{m}$ , and 0-0.5 (per 100  $\text{cm}^2$ ) projections with a height of 0.81  $\mu\text{m}$  or above. The film has both slipperiness and surface smoothness and is useful as an insulation film for rapidly rotating electrical appliances, a base film for magnetic recording media, a base film for solar cells, and a flexible printed wiring board. The film is produced by sufficiently dispersing fine inorganic or organic particles in a solvent for aromatic polyamides, filtering the obtained dispersion, preparing an aromatic polyamide solution by using the dispersion as the solvent, filtering the obtained solution, and forming a film therefrom.



(57) 要約

無機又は有機の微細粒子を 0.001~10重量%を含有するフィルムであって、少なくとも一方の面において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $10^2 \sim 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  存在し、 $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.54\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 5$  個/ $\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{m}$ 以上 $0.81\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 2$  個/ $10\text{cm}^2$ 、 $0.81\mu\text{m}$ 以上の高さの突起が $0 \sim 0.5$  個/ $100\text{cm}^2$ の表面特性を有する芳香族ポリアミドフィルムを開示する。芳香族ポリアミドフィルムは、滑り性と表面平滑性とを兼ね備えており、高速回転する電気機器の絶縁材料、磁気記録媒体用のベースフィルム、太陽電池用のベースフィルム、フレキシブルプリント配線基板として有用である。この芳香族ポリアミドフィルムは、無機又は有機微細粒子を充分分散した芳香族ポリアミド溶剤の液を調製し次いで濾過した後、該微細粒子分散液を溶剤として用いて芳香族ポリアミド溶液を調製し、次いで該溶液を濾過した後製膜することによって調製することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |             |    |             |    |          |    |            |
|----|-------------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア       | DK | デンマーク       | LK | スリランカ    | PT | ポルトガル      |
| AM | アルメニア       | DE | ドイツ         | LR | リベリア     | RO | ルーマニア      |
| AZ | アゼルバイジャン    | ES | スペイン        | LS | レソト      | RU | ロシア連邦      |
| BB | バハマ         | FI | フィンランド      | LT | リトアニア    | SE | スウェーデン     |
| BG | ブルガリア       | FR | フランス        | LU | ルクセンブルグ  | SG | シンガポール     |
| BR | ブラジル        | GB | イギリス        | LV | ラトヴィア    | SK | スロバキア      |
| BV | ベネズエラ       | GE | ジョージア       | MC | モナコ      | SL | スロベニア      |
| CA | カナダ         | GR | ギリシャ        | MD | モルドバ     | SN | セネガル       |
| CC | ココス(キリング)諸島 | GU | グアム         | MG | マダガスカル   | SZ | スワジランド     |
| CF | 中央アフリカ共和国   | HU | ハンガリー       | MK | マケドニア共和国 | TD | チャド        |
| CG | コンゴ共和国      | IE | アイルランド      | ML | マリ       | TG | トーゴ        |
| CH | スイス         | IT | イタリア        | MN | モンゴル     | TJ | タジキスタン     |
| CI | コートジボワール    | JP | 日本          | MR | モーリタニア   | TM | トルクメニスタン   |
| CM | カメルーン       | KE | ケニア         | MW | マラウイ     | TR | トルコ        |
| CN | 中国          | KG | キルギスタン      | MX | メキシコ     | TT | トリニダード・トバゴ |
| CO | コロンビア       | KR | 朝鮮民主主義人民共和国 | NE | ニジェール    | UG | ウガンダ       |
| CZ | チェコ         | KZ | カザフスタン      | NL | オランダ     | US | 米国         |
| DE | ドイツ         | LI | リヒテンシュタイン   | NO | ノルウェー    | UZ | ウズベキスタン共和国 |
|    |             |    |             | NZ | ニュージーランド | VN | ベトナム       |
|    |             |    |             | PL | ポーランド    |    |            |

## 明 細 書

芳香族ポリアミドフィルム、その製法、それを用いた磁気記録媒体  
および太陽電池

### 技術分野

本発明は、表面が平滑で、滑り易く、高度な機械物性を有する芳香族ポリアミドフィルム及びその製造方法に関する。本発明による芳香族ポリアミドフィルムは、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性、耐候性を有し、とりわけ高い弾性率と滑り性と表面平滑性とを兼ね備えているのでビデオテープ、オーディオテープ、コンピュータテープなどの記録媒体用ベースフィルムやスパッタリング蒸着等のベースフィルムとして特に有用なものである。

### 背景技術

芳香族ポリアミド（以下、アラミドという）は、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に耐熱性で高い機械的強度を有しているため、近年、非常に注目されている高分子素材である。また、アラミドは剛性、強度等の機械特性が他のポリマーより優れており、フィルムの薄膜化に非常に有利であるため磁気テープ、写真フィルム、プリンター用インクシート、太陽電池用ベースフィルム、フレキシブルプリント配線板用フィルム、電気絶縁フィルム、コンデンサー用フィルム等の素材として使用することが期待されている。

ところで、アラミドフィルムの生産および上記のごとき用途への適用を円滑に行うためには、滑り性を改善することが必要である。すなわち、フィルムの滑り性が不足すると、例えば巻取り、巻き返

し、塗布、スリット等の作業に重大な支障を及ぼし、例えば巻しわの発生、フィルム表面の傷つき静電気による塵芥吸着などが起り製造工程上の障害となる。この滑り性改善のため、フィルム表面に突起を設ける種々の試みがなされている。例えば特公昭53-23860号公報では、ポリマー溶液中に溶解または流動性ゾル（例えばコロイダルシリカ等）を添加し、それらをフィルム形成過程において積極的に析出、凝集させることにより滑り性を向上させることが記載されている。しかしながら、かかる方法では滑り性は改善されるものの、フィルム表面が粗く磁気テープ等の用途には用いることができなかった。

また、特公平5-36849号公報、特開平2-133434号公報には、添加された微細粒子により形成された微細突起を表面に有したフィルムが記載されている。しかし、本発明者等の検討によれば、滑り性と表面平滑性の両立という点で充分でなかった。すなわち、特公平5-36849号公報には、特定の大きさの微細突起を有する磁気記録媒体用ベースフィルムが開示されている。しかし、50nmを超える突起については、90～180nmの大きさの突起が比較的多数存在する場合に電磁変換特性が低下することを比較例に示すのみで、特に電磁変換特性に大きな影響を与える粗大突起については何ら記載がない。実際、本発明者らの検討によれば、50nmを超える突起についての特定が電磁変換特性及び滑り性の両立のために必要であるにもかかわらず、該公報に開示されたフィルム製造法では、このような突起の数を特定の必要な範囲に制御する工夫が全くない。したがって、この公知フィルムの製造方法では高密度記録用のベースフィルムとして不満足なものしか得られていないことが判明した。

特開平2-133434号公報には、比較的大きな $0.06\sim0.25\mu\text{m}$ の高さの突起を比較的多数個生成させたアラミドフィルムが開示されて

いる。しかし、これにおいても電磁変換特性に大きな影響を与える  $0.27\mu\text{m}$  以上の粗大突起に関しては何ら記載がなく、また、粗大突起を特定の範囲に抑えるための製造法の開示もない。

特公平 3-74692号公報には、本発明のアラミドフィルムとは機械的性能も製造法も全く異なるポリエステルフィルムが開示されていて、磁気記録媒体用には、 $0.87\mu\text{m}$  以上の高さのいわば超粗大突起の存在の排除が望ましいことが示されている。しかし、アラミドフィルムにおいては該公報に示された超粗大突起の排除のみでは全く不十分で、 $0.27\sim 0.81\mu\text{m}$  の粗大突起の制御及び  $0.05\mu\text{m}$  以下の高さの微細突起の特定が必要ながことが分かった。加えるに、アラミドフィルムとポリエステルフィルムとでは、粗大突起の生成機構に大きな差異がある。つまり、ポリエステルフィルムにあっては、オリゴマーの析出が粗大突起の主因であり、また、高延伸倍率でフィルム化されるために粗大突起の周りがカルデラ火山状に凹んでいる。これに対して、アラミドフィルムにおいてはオリゴマーの析出は全くない。またこの種の凹みも存在しないので、微細粒子（滑剤）のフィルム中での存在状態、例えば粒子の濃度、大きさ、分散の程度、巨大凝集の排除程度等がフィルムの表面性に濃密な連関を有していて、製法的には微細粒子の分散、該粒子の分散液の濾過等が非常に重要である。このような粗大突起生成機構の違いのために、ポリエステルフィルムにおいては、例えば特開昭 58-23323号公報、特開昭 60-70517号公報、特開昭 61-209127号公報等が開示されているように、粗大突起の絶対数が桁違いに多い。更に、粗大突起を極限的に小さくした蒸着タイプ磁気テープ用のポリエステルフィルムにおいても、例えば特開昭 57-195321号公報、特開昭 62-32048号公報、特開昭 62-259227号公報、特開平 2-208039号公報、特開平 5-8357号公報、特開平 5-210872号公報等が開示されているように、依

然として粗大突起の存在数が多く、高密度記録媒体用ベースフィルムとしては不向きである。また、ポリエステルフィルムにおいては、特開平 3 - 223351号公報のように、フィルム自体での突起の制御を断念して、コーティングによってそれを行なうことも行なわれている。

最近公開された特開平 6 - 195679号公報は、 $0.54\mu\text{m}$ 以上の高さの粗大突起を特定数以下だけ存在させたアラミドフィルムを用いた磁気テープを開示している。しかし、この公知アラミドフィルムは、粗大突起の生成方法として微細粒子の添加によるのではなく、製膜時の金属ベルトの凹凸によっているため、微細突起を好ましい範囲に設計するのが極めて困難であり、同一の粗大突起をもっているも滑り性が劣っており、実用的ではない。

特開昭 61 - 246919号公報の記載も、先に挙げた特公平 5 - 36849号公報と同じく  $50\text{nm}$ 以下の高さの突起に関する言及はあるが粗大突起を制御する製造方法の開示が全くない。

特公平 5 - 64594号公報、特開平 3 - 119512号公報、特開平 4 - 34716号公報、特開平 3 - 114830号公報には、いわゆる二層押し出し法によるアラミドフィルムが開示されているが、粗大突起の制御する製造法の開示がない。

特開平 4 - 149245号公報及び特開平 4 - 298324号公報には、特定の微細突起表面を有するアラミドフィルムが開示されているが、粗大突起に関する開示が全くない。アラミドフィルムのこの公知製造法は粗大突起に関連する要件である原液（ドープ）のろ過について記載しているが、微細粒子の分散方法、低粘度液のろ過方法について十分な開示がない。本発明者等は該公報の技術を追試した結果、望ましい粗大突起と微細突起を兼備したフィルムが得られないことが判明した。

特開平 2 - 1741号公報に開示されたアラミドフィルム技術も微細突起を記載するのみであり、粗大突起に関しては記載も示唆もない。この公知公報はいわゆる滑剤の分散を図るための溶液攪拌と、滑剤を分散させた低粘度液のろ過を記載するのみで、粗大突起の生成を防止する有効な手だてを充分には開示していない。

特開昭 63 - 297038号公報、または米国特許第 4898753号には、特定の微細突起数をもったポリイミドフィルムが開示されているが、粗大突起についての規定がないため、磁気記録媒体のベースフィルムに使われた時の滑り性が不十分である。

要するに、芳香族ポリアミドフィルム又はその製造法を開示した先行技術には、特開平 6 - 195679号公報を除いて、そのフィルム表面の粗大突起を制御しようとする思想がなかった。特開平 6 - 195679号公報の技術は、微細粒子による粗大突起の制御を企図していないことは前に詳述した通りであるから、結局、微細粒子を添加混入した芳香族ポリアミドフィルムにおいて、表面の粗大突起を制御するという技術思想は全く存在しなかったのである。加うるに、微細粒子添加混入の芳香族ポリアミドフィルムを開示するいかなる先行技術の実施例も、製造法の実態からみて、粗大突起の制御を実現したものがない。

この理由は、技術的な困難さを伴っているからであると思われる。即ち、微細粒子添加法において、芳香族ポリアミドフィルムの粗大突起の制御を行おうとするとき、まず濾過によって粗大な又は／及び分散不十分な微細粒子を取除くことが考えられるが、必要な濾過径においてはフィルターの寿命が予想外に短かく、工業的生産には適用困難である。これは、芳香族ポリアミド溶液の場合、溶媒自体や溶解助剤或いは重合副生物としてのイオン性化合物が含有されているため、微細粒子の分散が難しかったり、或いは一旦分散で



きても再凝集することがあったり、殊にフィルターを通過するとき凝集が起りうるからであり、これらの事情は、ポリエステルフィルムの場合と大きく異なる。

従って、必要な微細突起数をもちつつ、必要な粗大突起範囲の表面をもった芳香族ポリアミドフィルムの実現には、微細粒子の分散及び濾過に特別な工夫を要するのである。

#### 発明の開示

本発明の目的は、高い強度と弾性率で表わされる、優れた機械的性質を具有する芳香族ポリアミドフィルムを特にその表面特性を改良することにある。

本発明のより具体的な目的は、特に表面の滑り性と平滑性とを兼ね具えた前記の機械的性質を有する芳香族ポリアミドフィルム及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の具体的な目的は、高速で回転する電気機器の絶縁材料、ビデオテープ、コンピュータテープ、オーディオテープ等の記録媒体、スパッタリング蒸着用のベースフィルムの使用に適した表面特性の改良された高弾性率、高強度芳香族ポリアミドフィルムを提供することにある。

本発明の目的は、フィルム表面に観察される微細突起から粗大突起にいたる突起の分布を特定範囲に制御することで達成される。

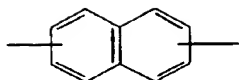
本発明は無機又は有機の微細粒子を 0.001~10重量%を含有するフィルムであって、少なくとも一方の面において、0.01以上0.05 $\mu$ m以下の高さの突起が  $10^2 \sim 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$  存在し、且つ、0.27 $\mu$ m以上0.54 $\mu$ m未満の高さの突起が 0~5個/ $\text{cm}^2$ 、0.54 $\mu$ m以上0.81 $\mu$ m未満の高さの突起が 0~2個/ $10\text{cm}^2$ 、0.81 $\mu$ m以上の高さの突起が 0~0.5個/ $100\text{cm}^2$ であることを特徴とする芳香族ポリア

本発明における芳香族ポリアミドとは、次の構成単位からなる群から選択された単位から構成される。



The image displays several chemical structures related to biphenyls:

- Top left: A benzene ring with a single bond extending from the left vertex.
- Top right: A benzene ring with a single bond extending from the left vertex.
- Second row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.
- Third row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.
- Fourth row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.
- Fifth row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.
- Sixth row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.
- Seventh row: Two benzene rings connected by a single bond, with single bonds extending from the left and right vertices of the left ring.



ここで、Xは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ などである。本発明における芳香族ポリアミドとは、これらの芳香環の環上の水素の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基などで置換されているものも含む。これらのうち、特に、良好な機械的性能を確保するためには、全ての芳香環の80モル%以上がパラ位にて結合されているパラ配向型芳香族ポリアミドが好ましい。ここにパラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。また、芳香環の環上の水素の一部がハロゲン特に塩素で置換されたものは、フィルムの吸湿率や吸湿寸法の安定性の改善、また成形性の改善に有効である。

本発明に用いられるパラ配向的芳香族ポリアミドの代表的なものは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（以下PPTAということがある）、クロロ置換PPTA、ポリパラベシズアミドが挙げられる。

本発明の芳香族ポリアミドには、成形性を改善する目的で上記した以外の基が約30モル%以下共重合されたり、他のポリマーが少量ブレンドされてもよい。また、フィルムの物性を損ねたり、本発明の目的に反しない限り、例えば、増量剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤などの添加剤が含まれていてもよい。

本発明のフィルムを形成するポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質が良好なフィルムが得られず、また、あまり高いと実用

的でなくなるため、好ましくは 2.5以上 8.5以下、より好ましくは 3以上 7.5以下の対数粘度  $\eta_{inh}$  (98%硫酸 150mlにポリマー 0.1gを溶解して35℃で測定した値) を与える重合度のものが選ばれる。

本発明における芳香族ポリアミドフィルムは前記芳香族ポリアミドからなるフィルムで、厚みは特に限定されず、種々の用途によって様々な厚みのものが用いられるが、一般的には、2～100 $\mu$ mのフィルムが用いられる。

本発明のフィルムの強度は、各用途に加工したり、使用したりする上で取扱い時の破損を防ぐ上で、15kg/mm<sup>2</sup> 以上80kg/mm<sup>2</sup> 以下を有しているのが好ましく、特に20kg/mm<sup>2</sup> 以上70kg/mm<sup>2</sup> 以下のものが好ましい。

フィルムの弾性率も、各用途に加工した製品に加わる力による無用な変形を防ぐ上で、フィルム面に平行な任意の方向の弾性率が1000kg/mm<sup>2</sup> 以上2500kg/mm<sup>2</sup> 以下、好ましくは1200kg/mm<sup>2</sup> 以上2500kg/mm<sup>2</sup> 以下である。特に、少なくとも一方向に1300kg/mm<sup>2</sup> 以上のものが好ましい。弾性率が2500kg/mm<sup>2</sup> を超えると耐引き裂き性が低下してスリット等の後加工時に問題を生じる。

本発明のフィルムは、フィルム面に平行な任意の方向の破断伸度が少なくとも5%以上のものが好ましく、特に、10%以上が好ましい。破断伸度が5%未満のフィルムは脆くて取扱性が悪く、フィルムのスリットやその他の加工の作業性をよくするため、任意の方向に5%以上の破断伸度をもっていることが好ましい。

本発明のフィルムとして、1.39～1.54g/cm<sup>3</sup> の密度をもっているのが好ましい。このような比較的高い密度をもったフィルムは温度変化、湿度変化等に対する寸法安定性に優れていて各種用途において高性能を発揮したり、性能を長時間維持したり、性能の変動を

抑制できるからである。密度の測定は、例えば、四塩化炭素／トルエン中25℃でいわゆる密度勾配管法によって行うことができる。実際、後述する本発明の実施例のフィルムは、 $1.40 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$  の密度をもっていることが確かめられた。

本発明のフィルムは、微細粒子を特定量含有しているため、表面に適度な凹凸を有している。微細粒子の種類や含有量によっても異なるが、本発明のフィルムの一方向の面の中心面平均粗さ(Ra)は、一般的に $0.0002 \sim 0.01 \mu\text{m}$ である。これらのうち高密度記録用ベースフィルムとして用いる場合は、中心面平均粗さとして $0.0002 \sim 0.005 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。

また、凹凸を形成する突起としては、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の高さの微細突起が $10^2 \sim 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  存在することが必要である。 $10^7$  個/ $\text{mm}^2$  より多い場合、滑り性は多少向上するものの、平滑性が損なわれてしまう。また、 $10^2$  個/ $\text{mm}^2$  より少ない微細突起の場合、滑り性が低下する。これらのうち $10^3 \sim 10^6$  個/ $\text{mm}^2$  のフィルムが特に好ましい。

更に、本発明のフィルムは、少なくともその片面に $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.26 \mu\text{m}$ 以下の高さの突起を $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$  個/ $\text{mm}^2$  だけもっているのが好ましい。このようないわば中間的な高さの突起が特定の数量の範囲に存在することで、滑り性と表面平滑性の兼備という本発明の目的とするフィルムが一層幸便に達成される。すなわち、フィルムの滑り性と平滑性のどちらをより重視した表面設計にできるかがこの範囲の中の条件選択で決まってくるので用途の要求する性能に応じて送ればよい。例えば、中間突起が多い(例えば $10^2 \sim 10^3$  個/ $\text{mm}^2$ )と滑り性が非常に優れるが、例えば蒸着等をフィルムに施したときの平滑性が少し減少するものの、磁性体等を塗布するような場合には、平滑性は全く問題ではない。また、本発明で定義

する粗大突起が全て0の場合、この中間突起を多目にして滑り性を確保することも好適な実施の形態の一つである。このように、粗大突起を実質的に0にして、中間突起数の増減によりフィルム表面を設計することにより、一定の滑り性を確保しつつ、高度な平滑性をもったフィルムが得られることが判明した。0.06~0.26 $\mu\text{m}$ の高さの突起が $1 \times 10^{-4}$ 個/ $\text{mm}^2$ 未満になると、粗大突起や微細突起の数にもよるが一般的に滑り性が悪くなる。一方、 $5 \times 10^3$  個/ $\text{mm}^2$ を超える中間突起がフィルム表面に存在すると平滑性が低下して、例えば磁気記録媒体としたときの電磁変換特性の低下等を引き起こしやすい。

0.05 $\mu\text{m}$ 以上~0.27 $\mu\text{m}$ 未満の高さの突起の数は、より好ましくは、 $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^3$  個/ $\text{mm}^2$ である。

本発明のフィルムは、その少なくとも一方の面で好ましくは、0.27 $\mu\text{m}$ 以上0.54 $\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が0~2個/ $\text{cm}^2$ ，0.54 $\mu\text{m}$ 以上0.81 $\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が0~0.5個/ $10\text{cm}^2$ ，0.81 $\mu\text{m}$ 以上の高さの突起が0~0.1個/ $100\text{cm}^2$ である。本発明には、これらの突起が全て0の場合も含まれる。上記の高さの突起が上記の個数を超えて存在すると磁気テープとした場合、出力の低下、ドロップアウトの増加、ノイズの増加などの電磁変換特性の低下という好ましくない現象が生ずる。また、フィルム表面に無機物をスパッタリング蒸着積層させて使用する用途では、高温で熱処理した後、室温に戻したときに、積層材にクラックや剝離が発生しやすくなる。特に、1.08 $\mu\text{m}$ を超える突起は実質的に0であることが好ましい。

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、芳香族ポリアミドの溶液を乾式又は湿式製膜によって調製することができる。製膜において芳香族ポリアミド溶液は、微細粒子を芳香族ポリアミドの溶媒に添加分散し濾過したのち、該微粒子分散溶液を溶剤として用いて芳香

族ポリアミドを溶解し又は重合により生成させ、更にこのように調製された芳香族ポリアミド溶液を濾過することによって調製したものをを用いることが肝要である。

本発明のフィルムにおける微細粒子とは、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ等の無機粒子やテフロン等の有機粒子である。これらのうち、有機溶剤や無機酸に不活性で、これらの溶剤中で凝集する傾向が少ないシリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機酸化物の粒子がより好ましい。微細粒子は、フィルム中に一種類含有されていても良く、二種類以上含有されていても良い。また、微細粒子の形状としては、凝集する傾向の少ない比表面積が小さい球状のものが好ましく、粒子の長径／短径が3以下、特に1.5以下の物が好ましく用いられる。微細粒子の平均一次粒子の大きさは、フィルム中に含有させる濃度によって種々選ぶことが可能であり、特に限定されないが、0.005～0.3 $\mu$ mのものがよく用いられる。微細粒子の形状或いは／及び一次粒子の大きさを一種類にしても二種類以上にしても良い。

本発明のフィルムの微細粒子の含有量は、ポリマーに対して0.001～10重量%であり、特に0.005～3重量%であることが好ましい。0.001重量%未満であると滑り性の効果がなくなり、また10重量%を超えると滑り性への効果が頭打ちになり、むしろ平滑性が損なわれ、またフィルムの透明性が損なわれたり、機械強度が低下する。

微細粒子は、フィルムの厚さ方向に均一に含有させていなくてもよく、少なくとも一方の面とその近傍に含有されていればよい。フィルム的一方の面にのみ含有する場合の微細粒子の量は、厚さ方向に平均した量が、ポリマーに対して0.001～10重量%であれば特に

問題なく平滑性と滑り性を得ることができる。

フィルムにおいて、微細粒子が一次粒子に完全に分散した状態から約20個程度まで凝集した状態のものまで用いることができる。

本発明のフィルムの製膜法は、後で詳記する微細粒子のフィルムの中での存在状態に関係する部分を除いては、特に限定されるものではなく、それぞれのポリマーに適した製造法がとられてよい。有機溶剤に可溶なアラミドポリマーでは、有機溶剤ポリマー溶液を乾式法または湿式法にて製膜し、また、有機溶剤に難溶なアラミドポリマーでは、濃硫酸などに溶解して溶液とし、湿式法にて製膜する。乾式法では、溶液はダイから押し出し、金属ドラムやエンドレスベルトなどの支持体上にキャストし、キャストした溶液が自己支持性のあるフィルムを形成するまで乾燥を行う。湿式法では、溶液はダイから直接凝固液中に押し出すか、乾式と同様に金属ドラムまたはエンドレスベルト上にキャストした後、凝固液中で、凝固させる。

ついでこれらのフィルムはフィルム中の溶剤や無機塩などを洗浄除去し、延伸、乾燥、熱処理などの処理を行う。

本発明のフィルムを得るには、溶液中に上記の微細粒子を分散混入させることが必要である。それを達成するためには、予め1ボイズ以下の溶剤中に微細粒子を分散させておく必要がある。また、溶剤も予め3  $\mu\text{m}$  粒子を約80%以上除去するフィルター又はそれよりも細かくろ過できるフィルターでろ過したものをを用いるのが好ましい。溶剤中での好ましい分散状態は、例えば、1  $\mu\text{m}$  粒子を約80%以上除去できるフィルターに50ml/cm<sup>2</sup>・分以上で該分散液を10分間流しても圧力上昇が0.1kg/cm<sup>2</sup>以下である程度になるまで分散していることである。

分散処理する方法としては、例えば、攪拌式分散機、ボールミル



、サンドミル、超音波ホモジナイザー等を用いることができる。分散機としては、特に超音波ホモジナイザーを用いるのが好ましく、溶剤に添加する微細粒子の量によっても異なるが、例えば、ホーン先端部の振幅を $20\sim 60\mu\text{m}$ とし、周波数 $10\sim 100\text{kHz}$ 、ホーン単位面積当たりの処理量を $0.1\sim 20\text{cm}^3/\text{分}/\text{cm}^2$ とするのが好ましく用いられる。また、他の分散機と組み合わせて使用しても良い。

溶剤に添加する微細粒子の量は $300\text{g}/1$ 以下が好ましく、 $1\sim 100\text{g}/1$ が好ましく用いられる。微細粒子の量が多いと、十分な分散がされにくく、本発明のフィルムを得るのが難しい。また、微細粒子の量が少なすぎると、フィルムを得るための分散処理量が多くなるため、実用的でない。

上記のように微細粒子を分散混入させた溶剤は、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%以上の効率で除去するフィルターでろ過した後に単独でポリマーの溶解に用いても、微細粒子が混入されていない同一の溶剤で希釈してポリマーの溶解に用いても、ポリマー溶液中に加えて良く攪拌、混合して用いても良い。このように調製されたポリマー溶液を乾式法あるいは湿式法によってフィルムに成形する。溶液中のポリマーの濃度は、3～40重量%が好ましい。キャスト時の粘度が $10\sim 10000$ ポイズとなるように、ポリマー濃度や温度を調節することが好ましい。

ポリマー溶液は、キャストに先だって可能な限り不溶性のゴミ、異物等微細粒子の未分散物や再凝集物をろ過によって取り除いておく必要がある。この時用いるフィルターは、 $5\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去できるフィルター、より好ましくは $3\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%以上除去できるフィルターである。このような高精度のろ過を行うことにより、異物等の除去はもとより、前工程で除去しきれなかった凝集した微細粒子の除去もできるので、フィルムの

表面平滑性、特に粗大突起の生成の防止の面で効果的である。フィルターを二段以上で用いるのも有用な実施形態のひとつである。

また、溶解中に発生または巻き込まれる空気等の気体を取り除いておくことが好ましい。混入された微細な気泡は、フィルム表面の凹凸になるため、できるだけ取り除いておくことが好ましい。脱気は、一旦溶液を調製した後に行うこともできるし、調製のための原料の仕込み段階から一貫して真空（減圧）下に行うことによっても達成し得る。

このようにして調製されたポリマー溶液は、ダイ例えばスリットダイから移動している支持面上に流延する。流延それに続く凝固、洗浄、延伸、乾燥などの工程は、好ましくは連続的に行われるが、もし、必要ならば、これらの全部または一部を断続的に行ってもよい。流延に当たってドラフト（ダイからの吐出速度に対する支持面の引き取り速度の比）を5よりも小さくすることがフィルムの表面平滑性を達成するために望ましい。

支持面上に流延した後、乾式法では溶液が自己支持性を持つまで乾燥し、その後フィルムは支持面から剝離させ、乾湿式法のプロセスを採用する際には浴中へ導入する。この浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機溶媒や無機塩等を含有していてもよい。該浴中でフィルム中の残存溶媒や無機塩を除去する。

一方、湿式法では、支持面上に流延した溶液を次に凝固させる。溶液の凝固剤として使用できるものは、使用した溶媒に応じて、例えば、水、有機溶剤の水溶液、約75重量％以下の硫酸、約20重量％以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約10重量％以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液などである。

ポリマー溶液が光学異方性である場合には、ポリマー溶液を凝固させる前に、光学等方性溶液に転化させる必要がある。光学異方性

を有したまま凝固させると、得られるフィルムは一方向に裂け易く、フィルムとして用いることができない。光学等方性への転化は、支持面上に流延後、転化させるのが好ましく用いられる。ポリマーがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（以下PPTAと略す。）の場合、例えば、特公平3-52775号公報、特公平2-57816号公報、特公平4-6738号公報、特開昭63-99241号公報等に記載されている方法を用いることができる。

ポリマー溶液が凝固された場合のフィルムはそのままでは溶媒が含まれているため、加熱による機械物性の低下の少ないフィルムを製造するためには残留溶媒の洗浄、除去をできるだけ行う必要がある。溶媒の除去は具体的に約500ppm以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

洗浄したフィルムは、延伸またはリラックスさせてもよい。延伸は水の可塑効果を利用して行うのが最も好ましく、80℃以下の温度で、含水状態のまま行うのが好ましい。延伸またはリラックスは、1軸、同時2軸又は逐次2軸的に行ってよい。一方、リラックスは室温～500℃以下の加熱下において行うのが好ましく用いられる。延伸またはリラックスの倍率は、面積延伸倍率を高くするとフィルムの弾性率が高くなる傾向にあるものの、破断伸度が低下する傾向にあるため、面積倍率として0.6～5倍の範囲を用いることが好ましい。これらの範囲のうち特に0.9～3倍が弾性率、破断伸度のバランス上、好ましく用いられ、ポリエステルフィルム製造の場合の延伸倍率よりかなり小さい。延伸またはリラックス速度があまり大きいと均質なフィルムではなくなるので、好ましくは、50%/秒以

下の延伸速度が選ばれる。

乾燥、熱処理は一般的に、100～600℃の加熱条件下で行われる。これらのうち、乾燥と熱処理とを分けて行うのが好ましく用いられる。フィルムを乾燥させる場合、急激に加熱するとフィルム内にボイドが発生し、表面平滑性が失われ、また、破断伸度も低下する傾向があるため、100～300℃、特に、150～250℃の加熱条件下行うのが好ましい。フィルムの熱処理は必要に応じて行えばよく、熱処理によってフィルムの弾性率、熱寸法安定性を向上させることができる。しかしながら、熱処理温度が高すぎるとポリマーの劣化が生じ表面平滑性が失われ、また、フィルムの機械物性の低下も生じる。これらのことから、フィルムの熱処理を行う場合、300～550℃の温度範囲が好ましく用いられる。特に350～500℃が好ましく用いられる。熱処理の時間としては、0.5秒～10分が好ましく用いられる。熱処理時間が短すぎると、処理効果を充分得ることができず、また、長すぎると、ポリマーの劣化が生じ、表面平滑性が失われ、フィルムの機械物性の低下が生じる。これらの内、特に1.5秒～3分が好ましく用いられる。熱処理方法としては、接触式、非接触式いずれを用いてもよく、例えば、温度コントロールしたロールに接触させる方法、赤外線加熱、板状ヒーター間で非接触で加熱する方式等がある。

本発明のフィルムは、フィルム表面と樹脂との親和性を向上させるために、フィルムの表面に改質処理を行っても良い。表面改質処理としては、コロナ放電処理等が知られている。コロナ放電処理は、電極とロール間に高周波、高電圧を印可し、コロナ放電を発生させ、この中をフィルムが通過することによってフィルム表面を処理するものである。通常、ロールは金属製ロール上にハイポロンゴム、シリコンゴム等の誘電体を被覆した誘電体ロールが用いられるが

、場合によっては、誘電体を介さずに直接電極間で放電処理することもできる。放電周波数は通常 10KHz程度であるが、特に限定されない。処理密度はフィルムの状態、必要な接着力等によって調節され、通常  $1 \sim 1000 \text{ W/m}^2$  /分、好ましくは  $10 \sim 500 \text{ W/m}^2$  /分の範囲が用いられる。処理密度を高くし過ぎるとフィルムの物性が低下したり、表面の平滑性が失われる。本発明のフィルムを得る上で、フィルムの製造を一貫して、いわゆるクリーンゾーン下に行うことも、好ましい実施態様である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、フィルムの滑り性の評価に用いる動摩擦係数（ $\mu_k$ ）の測定装置を模式的に示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明の実施形態を具体的に説明する。実施例の説明に先立ち、実施例で用いる諸測定方法、条件について説明する。

##### （1）フィルム表面の突起の高さ測定方法

フィルムの表面に約20nmの厚みにアルミニウムを均一に真空蒸着し、ハロゲン単色光多重干渉反射式顕微鏡（ニコン社製、MM-11U）を用い 200倍の倍率で任意の  $100 \text{ cm}^2$  のアルミニウム蒸着面を観察し、 $n=10$ の平均で単位面積当たりの突起サイズと数を得る。顕微鏡視野中の突起物の突起高さに対応して生じる1環（ $R_1 : 0.27 \mu\text{m}$ 以上 $0.54 \mu\text{m}$ 未満）、2環（ $R_2 : 0.54 \mu\text{m}$ 以上 $0.81 \mu\text{m}$ 未満）、3環以上（ $R_3 : 0.81 \mu\text{m}$ 以上）の干渉縞を持つ突起数（個）をカウントする。

##### （2）フィルム中の微細粒子の粒径

フィルム断面を透過型電子顕微鏡（JEOL社製、JEM2000FX）で観察し、得られた10視野の写真中に存在する粒子の粒径を測定した。

### （３）中心面平均粗さ（Ra）、微細突起密度

本発明におけるフィルムの中心面平均粗さ、微細突起密度は、例えば、以下のようにして求めることができる。

測定装置：小坂研究所製三次元微細形状測定器ET-30K

触針 0.5  $\mu\text{m}$  Rを用い、荷重0.05mN以下、カットオフ 0.025mmでX測定長 100  $\mu\text{m}$ 、Y送りピッチ 0.2  $\mu\text{m}$ で 100  $\mu\text{m}$   $\times$  50  $\mu\text{m}$ （X軸  $\times$  Y軸）の表面を200000倍で5回測定し、この平均値を用いた。

#### ・中心面平均粗さ（Ra）

2次元粗さのRaに対応したもので、中心面より上側（山）の実体体積と下側（谷）の空間体積の和を基準面面積で除したものの。粗さ曲面の中心面上に直交座標軸X，Y軸を置き中心面に直交する軸をZ軸とし、粗さ曲面をf（X，Y）、基準面の大きさLx，Lyとしたとき、下記の式で与えられる値。

$$Ra = \frac{1}{S_M} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} f(x, y) dx dy$$
$$S_M = L_x \times L_y$$

#### ・微細突起密度

得られた粗さ曲面を小坂研究所製MARMEC-3Dを用いて以下のようにして求めた。

粗さ曲面の中心面を基準面（高さ＝0）とし、これと平行な面で高さ0.01  $\mu\text{m}$ ，0.05  $\mu\text{m}$ にしてスライスしたときの山の数から高さ0.01～0.05  $\mu\text{m}$ の微細突起高さの密度を求めた。同様にして、高さ0.06～0.26  $\mu\text{m}$ の中間突起の密度を求めた。

### （４）フィルムの厚み、強度、弾性率、破断強度の測定法

フィルムの厚みは、直径2mmの測定面を持つデジタル電子マイク

ロメーター（アンリツ株式会社製 K351C）で測定する。強度、伸度、弾性率は、定速伸長引張試験機（島津製作所製 DDS-500）を用い、測定長 100mm、引っ張り速度 50mm/分 で測定したものである。弾性率は得られた SSカーブより伸度 0.05～0.25% において計算したものである。

#### （５）動摩擦係数（ $\mu k$ ）

第 1 図は、フィルムの滑り性を評価するための動摩擦係数（ $\mu k$ ）を測定する模式図である。図面で、（１）はおもり（50g）、２は固定ガイドボール（ステンレス製、6mm $\phi$ ）、（３）、（４）、（５）はフリーロール、６はテンションゲージ、７は巻取りロールを示す。第 1 図に示す如く 23℃、55%RH 雰囲気下で、幅 2cm に裁断したフィルムがガイドボール（２）に  $\pi$  ラジアンで接触するように通し、毎分 3.3cm/分の速さで移動摩擦させる。その時のガイドボール通過後のフィルムテンション  $T_2$  を求める。

この測定機で対象としているのは、固定ガイドボールとフィルム間の  $\mu k$  である。 $\mu k$  は次式で求められる。なお、被検フィルム長は 30cm とした。

$$\mu k = \frac{1}{\pi} \ln \frac{T_2}{50}$$

#### （６）電磁変換特性

蒸着したフィルムを 1/2 インチ幅にスリットし、VTR カセットに組み込み VTR テープとした。このテープに家庭用 VTR を用いてシバソク社製テレビ試験波形発生機（TG7-U706）により 100% クロマ信号を記録し、その再生信号からシバソク社製カラーノイズ測定器（925D-1）でクロマ S/N を測定した。比較例 5 を零（0）として、それとの差を dB 単位で表わした。

## 実施例

## 実施例 1

予め  $0.5\mu\text{m}$  の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターでろ過した99.8%濃硫酸に、微細粒子として、一次粒子径 $0.04\mu\text{m}$ のシリカ粒子（球状で長径／短径が約 1.2）を $54\text{g} / 1$ となるように添加した。この濃硫酸液を攪拌式ホモジナイザー（5000rpm）で2時間処理した後、振幅 $40\mu\text{m}$ 、周波数 20KHzの超音波ホモジナイザーでホーン単位面積当たりの処理量  $5\text{cm}^3 / \text{分} / \text{cm}^2$  で処理した。その後、純99.8%濃硫酸でシリカ濃度が $1 / 10$ になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 $50\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{分}$ で $1\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターに10分間流した。その時の圧力上昇は $0.03\text{kg} / \text{cm}^2$ であった。この希釈液をPPTA（ $\eta_{\text{inh}} = 6$ ）の溶解に用いた。PPTA濃度は12重量%となるように調製した。得られた光学異方性PPTA硫酸溶液を $3\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターでろ過した後、ドラフト3でエンドレスベルト上にキャストした。その後、約 $105^\circ\text{C}$ の露点 $12^\circ\text{C}$ の空気を吹き付けて光学等方化し、ベルトと共に $15^\circ\text{C}$ の50%硫酸浴に導いて凝固させた。次いで、凝固フィルムをベルトから引きはがし、約 $30^\circ\text{C}$ の水中、次に $0.1\%$ NaOH水溶液中、再び $30^\circ\text{C}$ の水中を走行させて洗浄した。続いて室温で長さ方向、幅方向に各々15%ずつ1%／秒で延伸した後、 $200^\circ\text{C}$ で定長乾燥し、次いで $440^\circ\text{C}$ で10秒間定長熱処理を行い、厚さ $6\mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 $1700\text{kg} / \text{mm}^2$ 、強度 $35\text{kg} / \text{mm}^2$ 、破断伸度21%であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。

得られたフィルム表面に微量の酸素存在雰囲気下で連続真空斜め蒸着法によりCo-Ni強磁性金属薄膜（Ni=20重量%、膜厚180nm）を形成し磁気テープを構成した。その後、動摩擦係数と電磁変換特性



を測定した。結果を第1表に示すとおり、摩擦係数が小さく、かつ電磁変換特性の極めて良好なテープが得られた。

#### 実施例 2

混入する微細粒子の平均一次粒子径を  $0.1\mu\text{m}$  に、また、濃硫酸中に添加する量を  $1.4\text{g}/1$  に変え、実施例1と同条件で分散処理を行い、 $1/10$ に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量  $50\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$  で  $1\mu\text{m}$  の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は  $0.08\text{kg}/\text{cm}^2$  であった。この希釈液を用いて実施例1と同様に行い、厚さ  $6\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率  $1750\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度  $42\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度25%であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。実施例1同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第1表に示すとおり、性能のよい磁気テープであった。

#### 実施例 3

混入する微細粒子の平均一次粒子径を  $0.02\mu\text{m}$  に、また、濃硫酸中に添加する量を  $720\text{g}/1$  に変え、実施例1と同条件で分散処理を行い、 $1/10$ に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量  $50\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$  で  $1\mu\text{m}$  の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は  $0.07\text{kg}/\text{cm}^2$  であった。この希釈液を用いた以外は後は実施例1と同様に行い、厚さ  $6\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率  $1700\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度  $30\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度6%であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。実施例1同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第1表に示すとおり、電磁変換特性が良く、滑りの極めてよいテープが得られた。

#### 比較例 1

比較のために、混入する微細粒子の平均一次粒子径を $0.04\mu\text{m}$ に、また、濃硫酸中に添加する量を $0.09\text{g}/1$ に変え、実施例1と同条件で分散処理を行い、 $1/10$ に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 $50\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ で $1\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は $0.02\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。この希釈液を用いた以外は実施例1と同様に行い、厚さ $6\mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 $1750\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 $40\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度23%であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。実施例1同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果は第1表に示す。動摩擦係数が大きく、電磁変換特性の測定が不可能であった。

#### 比較例 2

比較のために、混入する微細粒子の平均一次粒子径を $0.02\mu\text{m}$ に、また、濃硫酸中に添加する量を $2700\text{g}/1$ に変え、実施例1と同条件で分散処理を行い、 $1/10$ に希釈した。この希釈液を流量 $50\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$ で $1\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は $1.2\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。この希釈液を用いた以外は実施例1と同様に行い、厚さ $6\mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 $1700\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 $21\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度4%であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。

実施例1同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果は第1表に示す。動摩擦係数 $\mu_k = 0.10$ で滑り性は非常に満足のいく結果であったが、電磁変換特性は不良であった。更に表面が粗いために、VTRの磁気ヘッドが傷ついた。テープ表面も走査型電子顕微鏡により観察したところ、磁性層の剝離が観察された。

第1表

|      | 微細粒<br>子(重<br>量%) | フィルム<br>中平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 中心面<br>平均<br>粗さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 0.01~0.05<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 0.06~0.26<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 粗大突起個数                           |                                    |                                     | 動摩<br>擦<br>係数 | 電磁変換<br>特性<br>S/N |
|------|-------------------|---|--------------------------------------|--|--|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|
|      |                   |   |                                      |  |  | 1R<br>( $\text{コ}/\text{cm}^2$ ) | 2R<br>( $\text{コ}/10\text{cm}^2$ ) | 3R<br>( $\text{コ}/100\text{cm}^2$ ) |               |                   |
| 実施例1 | 0.3               | 0.09                                    | 1.0                                  | $6 \times 10^5$  | 20   | 1.5                              | 0.3                                | $\leq 0.1$                          | 0.20          | 3.5               |
| 実施例2 | 0.008             | 0.11                                    | 0.5                                  | $2 \times 10^4$  | 3  | 4                                | 1                                  | 0.1                                 | 0.15          | 2.5               |
| 実施例3 | 4.0               | 0.15                                    | 7.0                                  | $8 \times 10^6$  | $7 \times 10^2$  | 4.8                              | 1.7                                | 0.3                                 | 0.10          | 2.0               |
| 比較例1 | 0.0005            | 0.042                                   | 0.1                                  | $9 \times 10$  | $4 \times 10^{-4}$   | 0.4                              | 0.1                                | $\leq 0.1$                          | 0.55          | 測定不能              |
| 比較例2 | 15.0              | 0.40                                    | 18.0                                 | $3 \times 10^7$  | $2 \times 10^5$  | 20                               | 8                                  | 5                                   | 0.10          | -4.0              |

## 実施例 4

予め  $0.1\mu\text{m}$  の大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した99.8%濃硫酸に、微細粒子として、一次粒子径 $0.04\mu\text{m}$ のシリカ粒子（球状で長径／短径が約 1.2）を  $9\text{g}/1$  となるように添加した。この濃硫酸液を攪拌式ホモジナイザーで（10000rpm）で24時間処理した後、12時間静置した。上層の液を振幅 $30\mu\text{m}$ 、周波数4kHzの超音波ホモジナイザーでホーン単位面積当たりの処理量 $10\text{cm}^3/\text{分}/\text{cm}^2$ で処理した。純99.8%濃硫酸で $\text{SiO}_2$ 濃度が1／10になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 $50\text{ml}/\text{cm}^2$ ・分で $1\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は $0.02\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。この希釈液を $3\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した後、PPTA（ $\eta_{\text{inh}}=7$ ）の溶解に用いた。PPTA濃度は11重量%となるように調製した。得られた光学異方性PPTA硫酸溶液を $3\mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した後、ドラフト比1でエンドレスベルト上にキャストした。その後、約 $105^\circ\text{C}$ 露点 $15^\circ\text{C}$ の空気を吹き付けて光学等方化し、ベルトと共に $15^\circ\text{C}$ の60%硫酸浴に導いて凝固させた。次いで、凝固フィルムをベルトから引きはがし、約 $30^\circ\text{C}$ の水中、次に0.1%NaOH水溶液中、再び $30^\circ\text{C}$ の水中を走行させて洗浄した。続いて室温で長さ方向、幅方向に各々10%ずつ0.1%/秒で延伸した後、 $200^\circ\text{C}$ で定長乾燥し、次いで $400^\circ\text{C}$ で20秒間緊張熱処理を行い、厚さ $50\mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 $1200\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 $35\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度40%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。

得られたフィルムをスパッタリング装置にてステンレススチールターゲットよりフィルム上に厚さ1000オングストロームのステンレス層を形成した。

次いで、真空反応器中の支持電極上に上記処理フィルムを設置し、反応器内を一旦10～15Torrに排気し、支持電極の温度を 300℃に高めた後、対抗電極と支持電極に30Wの13.56MHzの高周波電圧を印加しつつアルゴンガスを器内に導入して1Torrのアルゴン雰囲気下でプレスパッタし、次いで水素ガスで10%に希釈した $\text{SiH}_4$ 同様に水素ガスで1%に希釈した $\text{PH}_3$ ガスを導入し、0.8Torrの雰囲気下でフィルム上に200オングストロームのn型アモルファスシリコン層を形成した。引き続き、 $\text{SiH}_4$ のみを導入し、厚さ6000オングストロームのi型アモルファスシリコン層を積層し、さらに $\text{SiH}_4$ ガス中に1%の $\text{B}_2\text{H}_6$ を含有するものを導入し、厚さ200オングストロームのp型アモルファスシリコン層を形成した。

次いでこのpin型アモルファスシリコン半導体層を形成したフィルムを真空蒸着装置内に設置し、電子ビーム法により1000オングストローム厚みの酸化インジウム層を蒸着しヘテロフェイス層とした。最後にその上に厚さ1000オングストロームのパラジウム層を櫛形に真空蒸着し、フィルム状太陽電池を構成した。

構成した太陽電池を室温と200℃の環境下に10分ずつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S570）により倍率15000で10視野アモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すとおりで、クラックの発生が全くなく、光電変換効率の良い電池になりうることが示唆される。

### 比較例 3

比較のために、濃硫酸中に添加する微細粒子量を90g/1に、また、攪拌式ホモジナイザーでの処理条件を10000rpmで24時間とし、微細粒子濃度が1/10になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量50ml/cm<sup>2</sup>・分で1μmの大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は0.8kg/cm<sup>2</sup>で

あった。この希釈液を用いた以外は実施例 4 と同様に行い、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 1300  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 42  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度 38% であった。フィルムのその他の性質を第 2 表に示す。実施例 4 同様太陽電池とした後、室温と 200°C の環境下に 10 分ずつ交互に 5 回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモスファスシリコン層を観察した。結果は、第 2 表に示すが、粗大突起が多すぎるためか、アモルファスシリコン層にクラックの発生が多かった。

#### 実施例 5

乾燥と熱処理とを 400°C で同時に 5 分間行った以外は、実施例 4 同様に製膜し、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 1350  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 45  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度 20% であった。フィルムのその他の性質を第 2 表に示す。実施例 4 同様太陽電池とした後、室温と 200°C の環境下に 10 分ずつ交互に 5 回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモスファスシリコン層を観察した。結果は、第 2 表に示すとおり、クラックの発生が殆んどなく良好だった。

#### 実施例 6

熱処理を 420°C で 20 分間行った以外は、実施例 4 同様に製膜し、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 1450  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度 25  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度 7% であった。フィルムのその他の性質を第 2 表に示す。実施例 4 同様太陽電池とした後、室温と 200°C の環境下に 10 分間ずつ交互に 5 回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモスファスシリコン層を観察した。結果は、第 2 表に示すとおり、クラックの発生が殆んどなく良好であった。

#### 比較例 4

比較のために乾燥と熱処理とを同時に 400℃で20分間行った以外は実施例4と同様に製膜し、厚さ50 $\mu$ mのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1550kg/mm<sup>2</sup>、強度28kg/mm<sup>2</sup>、破断伸度10%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。実施例4同様太陽電池とした後、室温と200℃の環境下に10分ずつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモスファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すが、乾燥と熱処理を同時に行った影響で粗大突起が多く、このためアモルファスシリコン層にクラックの発生が多かった。

第2表

|      | 微細粒<br>子(重<br>量%) | フィルム<br>中平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 中心面<br>平均<br>粗さ<br>( $\text{nm}$ ) | 0.01~0.05<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 0.06~0.26<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 相大突起個数                           |                                    |                                     | 動摩<br>擦<br>係数 | クラック |
|------|-------------------|---|------------------------------------|--|--|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|------|
|      |                   |   |                                    |  |  | 1R<br>( $\text{コ}/\text{cm}^2$ ) | 2R<br>( $\text{コ}/10\text{cm}^2$ ) | 3R<br>( $\text{コ}/100\text{cm}^2$ ) |               |      |
| 実施例4 | 0.05              | 0.05                                    | 0.8                                | $1 \times 10^5$  | $1 \times 10^3$  | 0.1                              | $\leq 0.1$                         | $\leq 0.1$                          | 0.18          | ◎    |
| 比較例3 | 0.50              | 0.10                                    | 4.0                                | $7 \times 10^5$  | $1 \times 10^2$  | 5                                | 4                                  | 2.5                                 | 0.12          | ×    |
| 実施例5 | 0.05              | 0.05                                    | 3.5                                | $1 \times 10^5$  | $8 \times 10^2$  | 4                                | 1.5                                | 0.3                                 | 0.17          | ○    |
| 実施例6 | 0.05              | 0.05                                    | 4.0                                | $1 \times 10^5$  | 50   | 4.5                              | 1.8                                | 0.4                                 | 0.17          | ○    |
| 比較例4 | 0.05              | 0.05                                    | 4.0                                | $1 \times 10^5$  | 6  | 5.5                              | 2.7                                | 3                                   | 0.10          | ×    |

注) クラック発生の評価

◎: クラックが全く発生していない

○: クラックの発生が1ヵ所以上5ヵ所未満

×: クラックの発生が5ヵ所以上



### 実施例 7

実施例 1 において、シリカ分散濃硫酸を  $1\ \mu\text{m}$  の大きさの粒子を約 80% 除去するフィルターで連続的にろ過したこと、光学的異方性 PPTA 硫酸溶液をまず  $5\ \mu\text{m}$  の大きさの粒子を約 80% 除去するフィルターで、次いで  $3\ \mu\text{m}$  の大きさの粒子を約 80% 除去するフィルターでろ過したことと、ベルトの引取速度を少し大きくしたこと、NaOH 水溶液での洗浄後、一旦、 $\text{pH}=4.5$  の炭酸水溶液で洗浄した以外は、実施例 1 と同じに行い、厚さ  $4\ \mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルムは、弾性率  $1820\text{kg}/\text{mm}^2$ 、強度  $45\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断伸度 11% をもっており、その他の性質及び、蒸着法による磁気テープの特性は第 3 表の通りで、極めて良好な電磁変換特性をもち、しかも滑り性も必要なレベルが確保されていた。

### 比較例 5

特公平 5-36849 号公報の実施例 1 を追試した。蒸留、脱水した N-メチルピロリドンを経製した 2-クロルパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンを攪拌溶解させ、 $0^\circ\text{C}$  に冷却し、この中へ粉末状の精製したテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌した後、充分精製した水酸化カルシウムを添加し、1 時間室温にて攪拌し中和を行い、所与の組成をもつ透明な芳香族ポリアミド溶液を得た。一方、別に蒸留した N-メチルピロリドン中に、粒径  $20\ \mu\text{m}$  の極微細シリカを 2 重量% 添加し、攪拌式ホモジナイザーで 10 時間分散後ろ過した。この無機粒子の溶液を上記で調整したポリマー溶液にポリマー当たり固形分として 0.5 重量% 添加混合し、均一な溶液とした。この溶液を表面研磨した金属ドラム上へ約  $30^\circ\text{C}$  で均一に流延し、 $120^\circ\text{C}$  の雰囲気中で約 10 分乾燥した。このフィルムをドラムから剝離し、 $30^\circ\text{C}$  の水槽中に連続的に約 30 分間浸漬しながら MD 方向に 1.3 倍延伸した。更にフィルムをテンターへ導入し、 $300^\circ\text{C}$  で TD 方

向に 1.4 倍延伸して厚さ  $20\mu\text{m}$  の透明なフィルムを得た。得られたフィルム及び実施例 1 と同一の条件でつくった磁気テープの性質を第 3 表に示すが、粗大突起が多く磁気テープの電磁変換特性が不満足である。

#### 比較例 6

特開平 2 - 133434 号公報の実施例 1 を追試した。一次粒子径  $0.20\mu\text{m}$  の粒度の  $\text{SiO}_2$  を 99.6% の硫酸に添加して激しく攪拌した。 $\text{SiO}_2$  の PPTA に対する割合は 0.1 重量% とした。次いでこの分散液に PPTA をポリマー濃度 12 重量% となるように溶解し、 $60^\circ\text{C}$  で光学異方性をもつドープを得た。このドープは、約  $30^\circ\text{C}$  で 9500 ポイズであった。このドープを  $55\sim 60^\circ\text{C}$  で約 4 時間真空下に脱気した。このドープをタンクから静止型混合機を通しギアポンプを経てダイに至る  $1.5\text{m}$  の約  $70^\circ\text{C}$  に保った曲管中に通し、 $0.15\text{mm}\times 250\text{mm}$  のスリットを有するダイから鏡面に磨いたタンタル製のベルトにせん断速度  $750\text{秒}^{-1}$  でキャストし、相対湿度約 85% の約  $90^\circ\text{C}$  の空気を吹き付けて流延ドープを光学等方化し、ベルトとともに  $0^\circ\text{C}$  の 30 重量% 硫酸水溶液の中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトから引き剥し、約  $40^\circ\text{C}$  の温水中を走行させて洗浄した。洗浄の終了したフィルムをテンターを用いて MD, TD 方向に 1.15 倍ずつ延伸し、次いで  $200^\circ\text{C}$  で熱風乾燥した。その後、ホットプレートを用いて定長下に  $350^\circ\text{C}$  で熱処理して、厚さ  $6\mu\text{m}$  のフィルムを得た。得られたフィルム及び実施例 1 と同一条件でつくった磁気テープの性質を第 3 表に示すが、粗大突起が非常に多く、磁気テープの電磁変換特性が悪かった。

#### 比較例 7

特開平 4 - 298324 号公報の実施例 1 の追試を行った。N-メチルピロリドンに芳香族ジアミン成分として 90 モル% に相当する 2-ク

ロルパラフェニレンジアミンと10モル％に相当する4,4-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル％に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマー濃度10重量％、粘度2800ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に0.1 $\mu$ mの球状シリカをポリマー当たり0.5重量％添加した。このポリマー溶液を10 $\mu$ mカットのフィルターを通した後、ベルト上に流延べし、180℃の熱風で2分間加熱して溶媒を蒸発させ自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に水槽内へフィルムを導入して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行い、テントナーで水分の乾燥と熱処理を行って厚さ9 $\mu$ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。この間にフィルム長手方向と幅方向に各々1.2倍、1.3倍延伸を行い、280℃で1.5分間熱処理を行った後、急冷した。得られたフィルムの性質と実施例1と同一条件でつくった磁気テープの性質とを表3に示すが、微細粒子の分散や液状原料のろ過が十分でないことに起因して、フィルム表面の突起密度が本発明の範囲になく、このため磁気テープとしての性能が劣るものであった。

第3表

|      | 微細粒<br>子(重<br>量%) | フィルム<br>中平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 中心面<br>平均<br>粗さ<br>( $\text{nm}$ ) | 0.01~0.05<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 0.06~0.26<br>$\mu\text{m}$ の<br>突起密度<br>( $\text{コ}/\text{mm}^2$ ) | 粗大突起個数                           |                                    |                                     | 動摩擦<br>係数 | 電磁変<br>換特性<br>$S/N$<br>(dB) |
|------|-------------------|---|------------------------------------|--|--|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------------|
|      |                   |   |                                    |  |  | 1R<br>( $\text{コ}/\text{cm}^2$ ) | 2R<br>( $\text{コ}/10\text{cm}^2$ ) | 3R<br>( $\text{コ}/100\text{cm}^2$ ) |           |                             |
| 実施例7 | 0.3               | 0.08                                    | 0.8                                | $3 \times 10^5$  | 20   | 0.7                              | 0.2                                | $\leq 0.1$                          | 0.22      | 3.8                         |
| 比較例5 | 0.5               | 0.12                                    | 1.1                                | $9 \times 10^5$  | $8 \times 10^3$  | 8                                | 4                                  | 0.7                                 | 0.19      | 0                           |
| 比較例6 | 0.1               | 0.25                                    | 19.0                               | $1 \times 10^5$  | $8 \times 10^4$  | 60                               | 24                                 | 10                                  | 0.10      | -4.0                        |
| 比較例7 | 0.5               | 0.15                                    | 6.0                                | $2 \times 10^5$  | $4 \times 10^4$  | 80                               | 20                                 | 1.5                                 | 0.15      | -2.5                        |

### 産業上の利用の可能性

本発明によるフィルムは、滑り性と表面平滑性の相反する特性の両方を兼ね備えた芳香族ポリアミドフィルムである。また、高い強度と弾性率で表される良好な機械的性質を有し、優れた電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性、耐候性も有している。このため本発明のフィルムは、高速回転する電気機器の絶縁材料や記録媒体用ベースフィルム、太陽電池用ベースフィルム、フレキシブルプリント配線基板、熱転写プリンター用テープ、電線被覆材等に好適に使用することができる。

更に、本発明のフィルムは高い弾性率と良好な滑り性と表面平滑性を全て備えているので、ビデオテープ、コンピュータテープ、オーディオテープなどの記録媒体用ベースフィルムや、スパッタリング、蒸着等のベースフィルムとして特に有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 微細粒子を 0.001～10重量%含有するフィルムであって、少なくとも一方の面において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $10^2 \sim 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  存在し、 $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.54\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 5$  個/ $\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{m}$ 以上 $0.81\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 2$  個/ $10\text{cm}^2$ 、 $0.81\mu\text{m}$ 以上の高さの突起が $0 \sim 0.5$ 個/ $100\text{cm}^2$ であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

2. 芳香族ポリアミドフィルムの表面の $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.26\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$  個/ $\text{mm}^2$  である請求の範囲第1項の芳香族ポリアミドフィルム。

3.  $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.54\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 2$  個/ $\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{m}$ 以上 $0.81\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 0.5$ 個/ $10\text{cm}^2$ 、 $0.81\mu\text{m}$ 以上の高さの突起が $0 \sim 0.1$ 個/ $100\text{cm}^2$ である請求の範囲第1項の芳香族ポリアミドフィルム。

4. 微細粒子の平均一次粒子の大きさが  $0.005 \sim 0.3\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミドフィルム。

5. 強度が $15\text{kg}/\text{mm}^2$  以上 $80\text{kg}/\text{mm}^2$  以下、フィルム面に平行な任意の方向の弾性率が $1000\text{kg}/\text{mm}^2$  以上 $2500\text{kg}/\text{mm}^2$  以下、フィルム面における平行な任意の方向の破断伸度が少なくとも5%以上である請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミドフィルム。

6. 芳香族ポリアミドがバラ配向的芳香族ポリアミドである前記いずれかの請求項に記載された芳香族ポリアミドフィルム。

7. 芳香族ポリアミドがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）である請求の範囲第1項から第5項のいずれかの請求項に記載された芳香族ポリアミドフィルム。

8. 芳香族ポリアミドがクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフ

タルアミド)又はそれを約70モル%以上含有するポリアミドである請求の範囲第1項から第5項のいずれかの請求項に記載された芳香族ポリアミドフィルム。

9. 非磁性可撓性支持体上に磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記非磁性可撓性支持体として、微細粒子を0.001~10重量%含有するフィルムであって、少なくとも一方の面において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $10^2 \sim 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ 存在し、 $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.54\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 5$ 個/ $\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{m}$ 以上 $0.81\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 2$ 個/ $10\text{cm}^2$ 、 $0.81\mu\text{m}$ 以上の高さの突起が $0 \sim 0.5$ 個/ $100\text{cm}^2$ である芳香族ポリアミドフィルムを用いることを特徴とする磁気記録媒体。

10. 芳香族ポリアミドフィルムの表面の $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.26\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$ 個/ $\text{mm}^2$ である請求の範囲第9項記載の磁気記録媒体。

11. 芳香族ポリアミドがパラ配向的芳香族ポリアミドである請求の範囲第9項又は第10項記載の磁気記録媒体。

12. 芳香族ポリアミドがポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である請求の範囲第9項又は第10項記載の磁気記録媒体。

13. 芳香族ポリアミドがクロロ置換ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)又はそれを約70モル%以上含有するポリアミドである請求の範囲第9項又は第10項記載の磁気記録媒体。

14. 可撓性フィルム基板上に光励起電力要素としてアモルファスシリコン薄膜を設けた太陽電池において、フィルム基板として、微細粒子を0.001~10重量%含有するフィルムであって、少なくとも一方の面において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下の高さの突起が $10^2 \sim 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ 存在し、 $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.54\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 5$ 個/ $\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{m}$ 以上 $0.81\mu\text{m}$ 未満の高さの突起が $0 \sim 2$

個/10cm<sup>2</sup>、0.81μm以上の高さの突起が0～0.5個/100cm<sup>2</sup>である芳香族ポリアミドフィルムを用いることを特徴とする太陽電池。

15. 芳香族ポリアミドフィルムの表面の0.06μm以上0.26μm以下の高さの突起が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^3$  個/mm<sup>2</sup>である請求の範囲第14項記載の太陽電池。

16. 芳香族ポリアミドがパラ配向的芳香族ポリアミドである請求の範囲第14項又は第15項記載の太陽電池。

17. 芳香族ポリアミドがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）である請求の範囲第14項又は第15項記載の太陽電池。

18. 芳香族ポリアミドがクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はそれを約70モル%以上含有するポリアミドである請求の範囲第14項又は第15項記載の太陽電池。

19. 芳香族ポリアミド溶液を乾式又は湿式製膜して、芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法において、無機又は有機微細粒子前記溶液の調製用溶剤中に添加し、分散処理して十分に分散し、次いで濾過した後、該微細粒子分散液を溶剤として用いて芳香族ポリアミド溶液を調製し、次いで該溶液を濾過した後製膜することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

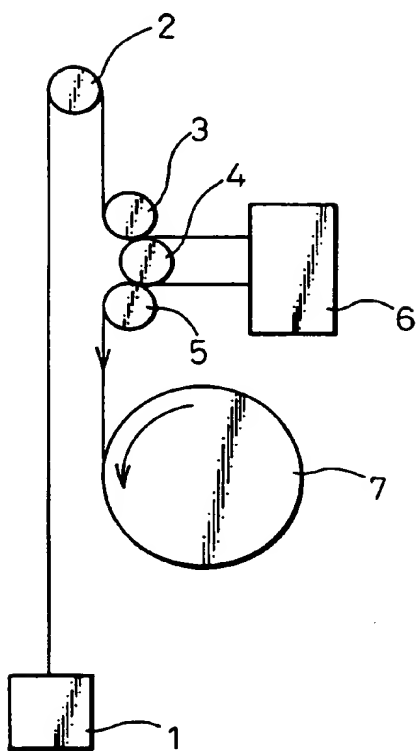
20. 芳香族ポリアミドがパラ配向的芳香族ポリアミドである請求の範囲第19項記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

21. 芳香族ポリアミドがポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）である請求の範囲第19項記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

22. 芳香族ポリアミドがクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はそれを約70モル%以上含有するポリアミドである請求の範囲第19項記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。



Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01642

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  |   |  |
|---|---|--|
| Int. C1 <sup>6</sup> C08J5/18, G11B5/704, H01L31/0376   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)   |   |  |
| Int. C1 <sup>6</sup> C08J5/18, G11B5/704, H01L31/0376   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| Jitsuyo Shinan Koho 1955 - 1995   |   |  |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| Y   | JP, 61-246919, A (Toray Industries, Inc.),<br>November 4, 1986 (04. 11. 86),<br>Claim, lines 6 to 7, lower right column,<br>page 1, line 18, lower right column, page 3 to<br>line 5, upper left column, page 4, lines 2 to<br>14, upper left column, page 3 (Family: none)     | 1-4, 6-13  |
| Y   | JP, 2-1741, A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>January 8, 1990 (08. 01. 90),<br>Claim, lines 15 to 17, lower left column,<br>page 3, lines 3 to 15, lower right column,<br>page 3, line 16, upper left column to line 3,<br>upper right column, page 8 (Family: none) | 1-7, 9-12  |
| Y   | JP, 6-195679, A (Sony Corp.),<br>July 15, 1994 (15. 07. 94),<br>Claim, lines 25 to 43, column 2 (Family: none)  | 1 - 13   |
| A   | JP, 4-298324, A (Toray Industries, Inc.),<br>October 22, 1992 (22. 10. 92),   | 19 - 22  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>November 2, 1995 (02. 11. 95)  |   | Date of mailing of the international search report<br>November 21, 1995 (21. 11. 95) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br>Facsimile No.   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP95/01642

**C (Continuation): DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
|           | Claim, lines 16 to 26, column 7 (Family: none)                                     |                       |

|   |  |                  |
|---|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))   |  |                  |
| Int. Cl. <sup>8</sup> C08J5/18, G11B5/704, H01L31/0376  |  |                  |
| B. 調査を行った分野   |  |                  |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  |  |                  |
| Int. Cl. <sup>8</sup> C08J5/18, G11B5/704, H01L31/0376  |  |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  |  |                  |
| 日本国実用新案公報 1955-1995年<br>日本国公開実用新案公報 1971-1995年  |  |                  |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  |  |                  |
| C. 関連すると認められる文献   |  |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y   | JP, 61-246919, A (東レ株式会社),<br>4. 11月, 1986 (04. 11. 86),<br>特許請求の範囲, 第1頁右下欄第6-7行, 第3頁右下欄<br>第18-第4頁左上欄第5行, 第3頁左上欄第2-14行<br>(ファミリーなし) | 1-4,<br>6-13     |
| Y   | JP, 2-1741, A (旭化成工業株式会社),<br>8. 1月, 1990 (08. 01. 90),<br>特許請求の範囲, 第3頁左下欄第15-17行, 第3頁右  | 1-7,<br>9-12     |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |  |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日<br>若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献<br>(理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日<br>の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と<br>矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため<br>に引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規<br>性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文<br>献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性<br>がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                  |
| 国際調査を完了した日  | 国際調査報告の発送日   |                  |
| 02. 11. 95  | 21.11.95   |                  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>綿谷 品廣  | 4 F 9 2 6 7      |
|   | 電話番号 03-3581-1101 内線   | 3430             |

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y               | 下欄第3-15行, 第8頁左上欄第16行-右上欄第3行<br>(ファミリーなし)  |                  |
|                 | JP, 6-195679, A (ソニー株式会社),<br>15. 7月. 1994 (15. 07. 94),<br>特許請求の範囲, 第2欄第25-43行 (ファミリーなし) | 1-13             |
| A               | JP, 4-298324, A (東レ株式会社),<br>22. 10月. 1992 (22. 10. 92),<br>特許請求の範囲, 第7欄第16-26行 (ファミリーなし) | 19-22            |